

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-309242

⑬ Int. Cl.

H 01 J 37/06
29/48

識別記号

序内整理番号

Z-7013-5C
7442-5C

⑭ 公開 平成1年(1989)12月13日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 表面伝導形放出素子及びそれを用いた画像表示装置

⑯ 特願 平1-6042

⑰ 出願 平1(1989)1月17日

優先権主張

⑯ 昭63(1988)1月18日 ⑮ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭63-6977

⑯ 発明者	坂野 嘉和	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑯ 発明者	野村 一郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑯ 発明者	金子 哲也	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑯ 発明者	武田 俊彦	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑯ 出願人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑯ 代理人	弁理士 豊田 善雄	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	

明細書

1. 発明の名称

表面伝導形放出素子及びそれを用いた
画像表示装置

2. 特許請求の範囲

- (1) 電子放出部に炭素質被膜が形成されていることを特徴とする表面伝導形放出素子。
- (2) 炭素質被膜が厚さ300Å以下の炭素又は金属炭化物又は有機質炭素被膜であることを特徴とする請求項第1項の表面伝導形放出素子。
- (3) 炭素質の微粒子と他の電子放出材料の微粒子の複合微粒子によって電子放出部が形成されていることを特徴とする表面伝導形放出素子。
- (4) 炭素質が(炭素)／(水素)の比が2以上の有機質炭素であることを特徴とする請求項第1項又は第3項の表面伝導形放出素子。
- (5) 請求項第1項ないし第3項のいずれかの表面伝導形放出素子を、一又は二以上、電子源として有することを特徴とする画像表示装置。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、冷陰極素子の一つである表面伝導形放出素子及びそれを用いた画像表示装置に関するもので、特に電子放出性能、ひいては画像の安定性及び寿命の向上に関するもの。

[従来の技術]

従来、簡単な構造で電子の放出が得られる素子として、例えば、エム・アイ・エリンソン (M. I. Elinson) 等によって発表された冷陰極素子が知られている [ラジオ エンジニアリング エレクトロニクス フィシックス (Radio Eng. Electron. Phys.) 第10巻, 1290~1296頁, 1965年]。

これは、基板上に形成された小面積の薄膜に、該面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するもので、一般には表面伝導形放出素子と呼ばれている。

この表面伝導形放出素子としては、前記エリンソン等により発表された $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ 薄膜を用いたものの他、Au薄膜によるもの [ジー・ディット

マーティン・ソリッド・フィルムス” (G. Dittmer: “Thin Solid Films”) , 9巻, 317頁。(1972年)], ITO 薄膜によるもの [エム・ハートウェル・アンド・シー・ジー・フォンスタット “アイ・イー・イー・イー・トランジスター・ディー・コンフ” (M. Hartwell and C.G. Fonstad: “IEEE Trans. ED Cont.”) 519頁。(1975年)], カーボン薄膜によるもの [荒木久他: “真空”, 第26巻, 第1号, 22頁, (1983年)] などが報告されている。

これらの表面伝導形放出素子の典型的な素子構成を第7図に示す。同第7図において、1および2は電気的接続を得る為の電極、3は電子放出材料で形成される薄膜、4は基板、5は電子放出部を示す。

従来、これらの表面伝導形放出電子に於ては、電子放出を行なう前にあらかじめフォーミングと呼ばれる通電加熱処理によって電子放出部を形成する。即ち、前記電極1と電極2の間に電圧を印加する事により、薄膜3に通電し、これにより発

伝導形放出電子はこのような画像表示装置を可能にする電子源として期待されている。

[発明が解決しようとする課題]

ところで、表面伝導形放出素子は、一般に 10^{-6} ~ 10^{-7} Torr 程度の高真空中において良好な電子放出性能を示す一方、上記高真空状態が破壊されガス存在下にさらされると、電子放出性能が低下し、はなはだしいときには電子放出を起さなくなることも生じる。従って、表面伝導形放出素子を画像表示装置等に利用する場合、表面伝導形放出素子を上記高真空中におきつつ、かつ表面伝導形放出素子周囲の雰囲気を長期に亘って高真空状態に維持できるよう製品を製造する必要がある。

しかしながら、全製造工程を通して、表面伝導形放出電子周開を厳格に高真空状態に維持し、かつ表面伝導形放出電子干渉図を長期に亘って高真空等四気に維持できる製品とするのは、技術面及び手間の面のいずれからも大変である。このため、表面伝導形放出電子自体の性能にバラツキを生じやすく、また画像表示装置に利用したときに長期

生するジュール熱で薄膜3を局所的に破壊。変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部5を形成することにより電子放出機能を得ている。

上記電気的に高抵抗な状態とは、薄膜 3 の一部に $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の亀裂を有し、且つ亀裂内が所謂島構造を有する不連続状態となっていることをいう。島構造とは、一般に数十人から数百個の微粒子が基板 4 上にあり、各微粒子は空間的に不連続で電気的に連続な状態をいう。

表面伝導形放出電子は上述高抵抗不連続状態の電子放出部5を有する薄膜3に、電極1、2により電圧を印加し、電流を流すことにより、上記微粒より電子を放出せしめるものである。

こうした表面伝導形放出素子は、真空条件下で放出電子を蛍光板で受けて発光させる画像表示装置への利用が試みられている。特に画像表示装置としては、近年、情報機器や家庭用TV受像器の分野で、薄型で高精細、高輝度の視認性が良く、しかも信頼性の高いものが求められており、表面

に亘る安定した画像を得にくい問題がある。

本発明は、上記課題に鑑みてなされたもので、ガスに対する安定性に優れた表面伝導形放出素子及び、これを用いることによって、長期に亘って安定した画像が得られる長寿命の画像表示装置を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

上記ガスに対する安定性に優れた表面伝導形放出電子とするために、請求項第1項の発明においては、第1図(a), (b)に示されるように、電子放出部5に炭素質被膜6'を形成するという手段を講じているものである。また、請求項第3項の発明においては、第2図(a), (b)に示されるように、炭素質材料の微粒子6と他の電子放出材料の微粒子7の複合微粒子によって電子放出部5を形成するという手段を講じているものである。

ます、請求項第1項の発明について説明すると、基板4、電極1、2は、後述の請求項第3項の発明と同様なものであるが、電子放出部5に炭素質波調6'を形成したものとなっている。

本発明において電子放出部5を形成する電子放出材料は、後述する請求項第3項の発明で用いる非炭素質電子放出材料の他、炭素質の電子放出材料、例えば、炭素の他、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WCなどの炭化物であってもよい。また本発明で用いる炭素質は後述の請求項第3項の発明におけるものと同様で、特に有機質炭素を用いる場合、被覆化後の熱処理等でその(炭素)／(水素)比を調整することもできる。

請求項第1項の発明に係る表面伝導形放出電子を、その製法と共に更に説明する。

まず、洗浄された基板4上に、蒸着もしくはスパッタ法、メッキ法等により電極1、2となる薄膜を形成する。次いでフォトリソグラフィーにより電子放出部5となる微小間隔を有する電極1、2に形成する。

次に電子放出材料の島状構造体を形成するが、その方法としては、フォーミングによる他、電子放出材料の微粒子7'を吹き付けて直接堆積する方法や微粒子7'を分散形成する方法、熱処理に

よる局所的な折出現象を利用する方法等が挙げられる。

フォーミング型素子を例にして説明すると、まず電子放出材料の薄膜3をバターン形成し、次いで電極材料をマスク蒸着した後、電極1、2間に電圧を印加して、露出している電子放出材料の薄膜3をジュール熱で局所的に破壊、変形、もしくは変質せしめることで電気的に高抵抗な状態の電子放出部5を形成できる。

上記電子放出部5上に炭素質を被覆形成する。その方法としては、炭素質を適当な溶剤に溶解させて、スピンドルコート法等で塗布乾燥させたり、抵抗加熱法やEB蒸着法のように炭素質を蒸発させて被覆させたり、スパッタ法やプラズマ重合法などの乾式のコーティング法も適用でき、これらによって炭素質を電子放出部上に被覆させることができる。

次に、炭素質被膜6'に高温熱処理を必要に応じて施す。この熱処理は、素子そのものを所定の温度にまで適宜加熱したり、画像表示装置の製造

工程の高温加熱処理、例えば脱ガス処理や低融点ガラスフリットによる封着等の工程で行ってもよい。なお、抵抗加熱法やEB蒸着法、スパッタ法、プラズマ重合法等の条件によっては、上記高温加熱処理を行わなくとも本発明の構成を実現することは可能である。電子放出部5以外の部分にも炭素質が被覆されることになるが、本発明の被覆厚では实际上ほぼ問題とならない。場合によっては電極1、2の表面をマスクして被覆する方法も可能である。

上記炭素質被膜6'の厚さは、炭素質が炭素又は金属炭化物の場合300Å以下、特に10~200Åが好ましく、炭素質が有機質炭素の場合200Å以下、特に50~100Åが好ましい。いずれの場合も被覆厚が大き過ぎると放出電流量や効率が損われやすくなり、逆に小さ過ぎると被覆効果が薄にくくなる。

次に、請求項第3項の発明について更に説明すると、基本的には従来のものと同様で、基板4上に電極1、2を設け、この電極1、2間に電子放

出部5を形成したものであるが、本発明においては、電子放出部5が炭素質の微粒子7と他の電子放出材料(以下「非炭素質電子放出材料」という)の微粒子7の複合微粒子によって形成されている。

非炭素質電子放出材料は、非常に広い範囲におよび、炭素質以外であれば、通常の金属、半金属、半導体といった導電性材料のほとんど全てを使用可能である。なかでも低仕事関数で高融点かつ低蒸気圧という性質をもつ通常の陰極材料や、フォーミング処理で表面伝導形放出電子を形成する薄膜材料や、2次電子放出係数の大きな材料などが好適である。

具体的としては、LaB₆、CeB₆、YB₆、GdB₆などの硼化物、TiN、ZrN、HfNなどの窒化物、Nb、Mo、Rh、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Ti、Au、Ag、Cu、Cr、Al、Co、Ni、Fe、Pb、Pd、Cs、Baなどの金属、In₂O₃、SnO₂、Sb₂O₃などの金属酸化物、Si、Geなどの半導体、Al₂Hgなどを挙げることができる。

電極1、2の材料としては、一般的な導電性材料、Au、Pt、Ag等の金属の他SnO₂、ITO等の酸化物導電性材料も使用できる。電極1、2の厚みは数100 nmから数μm程度が好ましい。また、電極1、2間の間隔Lは数100 nm～数100 μm、幅Wは数μm～数mm程度が好ましい。

基板4としては、例えば石英、ガラス等の電気的絶縁性を有する材料が使用される。

本発明における炭素質とは、純粋な炭素及び炭化物をいい、特に有機質炭素をも含む。

有機質炭素とは、純粋なカーボンや金属炭化物のみで構成されるものではなく、炭素元素を主体に含むものをさす。一般的には、炭素と水素を含むものをさすが、一部の水素のかわりにあるいは水素に加えてフッ素、塩素などのハロゲン元素を含んでいてももちろん良い。

本発明で用いられる有機質炭素は、(炭素)/(水素)比が2以上であることが好ましい。この比が2以下であると特性のバラツキ防止や低真空中での安定性・寿命の向上が得られにくい傾向

にある。

有機質炭素は、上記(炭素)/(水素)比が2以上のものを選んで微粒子として複合微粒子化に用いてもよいが、(炭素)/(水素)比が2以下であっても複合微粒子化した有機質炭素を熱処理等によって(炭素)/(水素)比が2以上になるよう調整してもよい。従って、有機質炭素としては、微粒子化できる有機化合物であれば、ほとんど全ての有機化合物が使用可能である。

(炭素)/(水素)比は化学分析手段で分析できる。例えば、試料を燃焼するC/N元素分析法による測定によれば0.1%のオーダーで測定が可能である。

次に、請求項第3項の発明に係る装置伝導形放出電子を、その製法と共に更に説明する。

複合微粒子とは、複数種の微粒子が均質な相成をもつ状態をいい、一般には、触媒用のCu-Zn二元系超微粒子がよく知られている。

本発明においては、上記複合微粒子を、少なくとも炭素質の微粒子6を含む形態にするわけであ

るが、その製法例を第3図に基づき説明する。勿論、この複合微粒子の製法は以下の方法に限られるわけではない。

まず炭素質微粒子6の製造方法であるが、これには例えばマイクロ波分解法が利用できる。つまり原料ガスである炭素質ガス(例えばCH₄ガス)を原料ガス導入口8から、排気系9により予め 8×10^{-7} Torr以下の真空中度にひいておいた空洞共振器10内へキャリアガス(例えば水素)と共に導入する。そしてマイクロ波発振器11でマイクロ波を導波管12を通して空洞共振器10内へ石英ガラス窓(不図示)を通して導入する。また、導波管12の途中にパワーメーター13を設置し、投入マイクロ波パワーをモニターしておく。このとき生成する炭素質微粒子6の粒径は前述のキャリアガスと原料ガスの流量比、總流量並びに投入するマイクロ波のパワーにより制御可能である。

非炭素質電子放出材料微粒子7の製造には、例えば抵抗加熱法が利用できる。つまり微粒子生成室14中に配置されたるつば15中に蒸発源として非

炭素質電子放出材料を入れ、外部電源16を用いてるつば15を蒸発源が蒸発する温度まで加熱する。るつば15はカーボンるつば、アルミナるつば等より目的に応じて適宜選択される。このとき微粒子生成室14も前述と同様に排気系9により予め 8×10^{-7} Torr以下の真空中度にひいておく。更にこのときキャリアガスをキャリアガス導入口17から導入する。

そして、両微粒子6、7を微粒子堆積室18中に配備してある基板4上の電極1、2間に分散堆積させるわけであるが、これには例えば微粒子ビーム吹き付け法を用いることができる。ここでいうビームとは、周囲の空間よりも高い密度で指向性をもって一定方向へ流れる微粒子を含む噴流をいい、その断面形状は問わない。つまり炭素質及び非炭素質の微粒子6、7をキャリアガスと共に、空洞共振器10及び微粒子生成室14と微粒子堆積室18の圧力差を利用して、個々に微粒子ビームを形成し、この微粒子ビームの広がりを利用して両ビームを目的とする所で重ね合わせ、複合微粒子を形

成し、電極1、2間に分散堆積させる。

上記微粒子ビームを形成するために、空調共機器10と微粒子堆積室18及び微粒子生成室14と微粒子堆積室18の間それぞれに縮小拡大ノズル19、20を目的とする方向を向け取り付けておく。この時のノズル径は目的に応じて適宜選択される。勿論微粒子ビーム形成手段としては、上記縮小拡大ノズル19、20以外にも、末広ノズル、先細ノズル、オリフィス、輸送管等從來公知のものすべてが適用可能である。ただし微粒子ビームの指向性、ビームの収束性を考慮すると、縮小拡大ノズル19、20がより好ましい。また、両ノズル19、20と基板間距離は、目的に応じて適宜選択されるが、好ましくは10~300mmである。

炭素質及び非炭素質電子放出材料微粒子6、7の粒径は、炭素質微粒子6が非炭素質電子放出材料微粒子の1/3以下であることが好ましい。炭素質微粒子6に関しては、100Å以下が好ましく、より好ましくは50Å以下である。非炭素質電子放出材料微粒子に関しては、50Å~1000Åが好まし

く、より好ましくは100Å~200Åである。

上記粒径の制御性に関しては、炭素質微粒子6は、前述の様に、原料ガスとキャリアガスの流量比、總流量並びに投入するマイクロ波パワーにより制御できる。つまりマイクロ波パワーが大きい程、原料ガスの流量比が小さい程、更には總流量が少ない程粒径が小さくなる。非炭素質電子放出材料微粒子7は、蒸発源温度、キャリアガス流量により制御できる。つまり蒸発源温度が高い程、キャリアガス流量が大きい程粒径が大きくなる。いずれも比較的容易に粒径を制御することが可能である。

この様にして形成された両ビームが、その広がりにより重ね合わさり、複合微粒子を形成するわけであるが、炭素質微粒子6が非炭素質電子放出材料微粒子7と複合化し、その安定性で非炭素質電子放出材料微粒子7を不安定性から保護する。上記概念により作製した電子放出素子の断面模式図を第2図(a)に示す。つまり炭素質微粒子6が非炭素質電子放出材料微粒子7をおおう様な状態

になっていると考えられる。勿論、炭素質微粒子6同志及び非炭素質電子放出材料微粒子7同志が凝集することはあるが、この確率は炭素質微粒子6と非炭素質電子放出材料微粒子7が複合化する確率に比べてきわめて低いので、実質上問題となるない。多少の上記の凝集が起こったとしても、電子特性上一切問題とはならない。また、この割合も両微粒子生成室によりある程度制御可能である。

本発明の表面伝導形放出電子は、例えば画像表示装置の電子源として利用されるもので、1個のみを用いて单一の電子源による画像表示装置としてもよいが、複数個を一列又は複数列に並べ、マルチ形の電子版を備えた画像表示装置とした方が有利である。

[作用]

炭素質の微粒子6又は被膜6'によって、特性のバラツキが少なくなり、安定で、輝度ムラの少なくなる理由について詳細は不明であるが、電子放出を行う微粒子の表面より上記炭素質の表面が

ガス分子の吸着等による電子放出部5の表面変質が避けられ、その結果として特性変化を防いでいると考えられる。

[実施例]

第4図は本発明に係る画像表示装置の一実施例を示すもので、図中、後方から前方にかけて順に、本表面伝導形放出電子21を多數並べて配備した背面基板22、第1のスペーサー23、電子ビーム源を制御する電極電極24と電子ビームを蛍光体25に集束させるための集束電極26とを具備し、一定の間隔で孔27のあいている電極基板28、第2のスペーサー29、各本表面伝導形放出電子21に対向する蛍光体26及び電子ビームの加速電極(図示されていない)を具備した画像表示部となるフェースプレート30が設けられている。上記各構成部品は、端部を低融点ガラスフリットにて封着され内部を真空にして収納される。真空排気は、真空排気管31にて排気しつつ、前記フェースプレート30、背面基板22、スペーサー23、29等の外周器具全体を加熱脱ガス処理し、低融点ガラスフリットの

軟化後封着して冷却し、真空排気部31を封止して終了する。即ちフェースプレート30、スペーサー23、29と背面基板22とで構成される内部空間は、融着した低融点ガラスにより封着された気密構造となっている。

スペーサー23、29や電極基板28はガラス、セラミックス等を使用し、電極24、26はスクリーン印刷、蒸着等により形成される。

上記画像表示装置によれば、制御電極24で電子ビームをコントロールしつつ、集束電極26と加速電極に電圧を印加して、本表面伝導形放出素子21から放出された電子を任意の蛍光体25に照射してこれを発光させ、図像を形成することができる。

実施例1

石英ガラスからなる絶縁性の基板4上に、膜厚1000ÅのSnO_xからなる薄膜3と、膜厚1000ÅのNiからなる電極1、2を形成した。

次いで、電極1と電極2の間に約30Vの電圧を印加し、薄膜3に通電し、これにより発生する

た。

印加電圧14V、真空度 1×10^{-6} Torr程度の条件下において、炭素被膜の膜厚 λ に対する放出電流の安定性の関係を求めたグラフを第5図に示す。

第5図から明らかなように、炭素被膜を用いた場合、炭素被膜の膜厚 λ は数Åから300Å程度が最も好ましいことが認められる。

さらに、炭化物の炭素質被膜材料からなる被膜を同様に実験したところ、TiC、ZrC、HfC、TaC、WC等の導体の炭素質被膜材料からなる被膜は膜厚数Åから300Å程度が最も好ましく、またSiC等の半導体の炭素質被膜材料からなる被膜は膜厚数Åから250Å程度が最も好ましい結果が得られた。

実施例2

絶縁性の基板4に石英ガラスを用い、電極1と電極2に膜厚1000ÅのNiをEB蒸着し、フォトリソグラフィー技術により、電子放出部5を幅300μm、間隔10μmで形成した。

ジュール熱で薄膜3を局所的に、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部5を形成し、該電子放出部5の表面に炭素をアーチ蒸着して膜厚100Åに成膜し、炭素被膜を形成した電子放出素子を得た。

この様にして得られた電子放出素子の電子放出特性を測定した結果、15Vの印加電圧で平均放出電流0.5μA、放出電流の安定性±5%程度の安定した電子放出が得られた。

実施例3

第5図は炭素被膜の膜厚に対する放出電流の安定性を示すグラフである。実施例1と同様の構造において、絶縁性の基板4に石英ガラスを用い、薄膜3に膜厚1000ÅのIn₂O₃、電極1、2に膜厚1000ÅのNiを用い、電極1と電極2の間に約30Vの電圧を印加して薄膜3に通電し、これにより発生するジュール熱により薄膜3を局所的に、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部5を形成し、該電子放出部5の表面に炭素をアーチ蒸着により成膜し炭素被膜を形成して電子放出素子を得た。

次に、電極1、2間に電子放出材料を、1次粒径80~200ÅのSnO_x分散液(SnO_x:1g、溶剤:MEK/シクロヘキサン=3/1 1000cc、ブチラール:1g)をスピンドルコートして盛布し、250°Cで加熱処理して電子放出部5を形成した。次いで、炭素をアーチ蒸着により膜厚100Åに成膜して炭素質被膜6を形成した。

この様にして得られた電子放出素子の電子放出特性を測定した結果、14Vの印加電圧で平均放出電流0.6μA、放出電流の安定性±4%程度の安定した電子放出が得られた。

実施例4

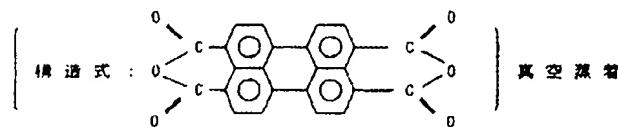
清浄な石英の基板4上にNiを3000Å蒸着し、フォトリソグラフィーの手法を使って電極バターンを形成した。Lは10μm、Wは250μmとした。次に基板4を第6図に示した微粒子堆積用の真空装置にセットした。

第6図に示した装置は、微粒子生成室14と微粒子堆積室18及びその2室をつなぐノズル20から構成され、基板4は微粒子堆積室18内にノズル20と

向き合わせてセットした。排気系9で真空中度を 5×10^{-7} Torrまで排氣した後、Arガスをキャリアガス導入口17から微粒子生成室14へ605CCM流した。作成条件は微粒子生成室14の圧力 5×10^{-6} Torr、微粒子堆積室18の圧力 1×10^{-6} Torr、ノズル径5mmφ、ノズルと基板間距離150mmとした。

次にカーボン製るっぽ15の蒸発源よりPdを前述条件下で蒸発させて、生成したPd微粒子をノズル20より吹き出させ、シャッタ32の開閉により、所定量を堆積させる。このとき、Pd微粒子の堆積厚は100Åである。微粒子は基板4全面に配置されるが、形成される電子放出部5以外のPd微粒子は実質的に電圧が印加されない為何らの支障もない。Pd微粒子の径は約50~200Åで、中心粒径は100Åであり、Pd微粒子は基板4上で島状に散在していた。

さらに前記Pd微粒子上にプラズマ重合にて炭化水素膜を成膜した。成膜条件はCH₄(メタン)流量: 1.6SCCM、放電形式: AF放電(周波数20kHz)、



法(抵抗加熱法)で成膜した以外は実施例9と同様に画像表示装置を製造した。画像表示装置の内部真空中度は 1.0×10^{-6} Torrで、最終的な蒸着膜のC/H比は8.7、膜厚は200Åであった。この素子を上記低真空中度条件下で画像表示装置として評価した結果を第1表に示す。

実施例6

実施例4のプラズマ重合膜に代えて、アクリルアミド樹脂をスピニコート法で塗布した以外は実施例4と同様に画像表示装置を製造した。なお、アクリルアミド樹脂は、アクリルアミド150、ステレン400、アクリル酸エチル450、n-ブタノール1000の重量比で混合し、クメンハイドロバーオキシドとtert-ドデシルメルカプタンのレドックス系でラジカル反応させて、下式に示す三元共重合物を得た。

投入電力: 120W、CH₄、圧力: 30mTorr、電極間距離: 50mmとした。

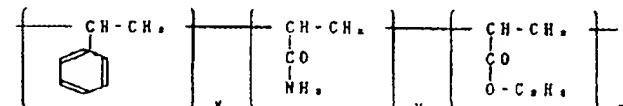
こうして1つの基板4上に10個の素子を作製し、これを背面基体22とし、第4図に示した様に背面基体22とスペーサー23、29とフェースプレート30を550°Cで脱ガス処理した後、真空引きしながら低融点ガラス(コーニング社半田ガラス7570)を用いて封着した。その後、真空引きしつつ冷却して、 1.1×10^{-6} Torrで真空排気部31を封止した。また、ダミーとして、プラズマ重合膜を前記処理したものを作成した結果、プラズマ重合膜は化学分析法によって、C/H比6.2、膜厚は130Åであることがわかった。

こうして上記素子を上記低真空中度条件下で画像表示装置として評価した結果を第1表に示す。

実施例5

実施例4のプラズマ重合膜の代わりに日本チバガイギー社の顔料「Irgazin Red BPT」を

(以下余白)



このコポリマーはブタノール溶液になっており、この溶液よりスピニコート法で電子放出部5上に塗膜をつくった。塗膜後200°C 1hrかけて熱硬化させて樹脂の塗布を完了した。

この素子を用いて製造された画像表示装置の内部真空中度は 1.2×10^{-6} Torrで、最終的な有機化合物膜の膜厚は約50Å、C/H比は2.1となっていた。この評価結果を第1表に示す。

実施例7

実施例4のPd微粒子に代えて、1次粒径80~200ÅのSnO₂分散液(SnO₂: 1g、溶剤: MEK/シクロヘキサン=3/1を1000cc、ブチラール: 1g)をスピニコートして塗布し、250°Cの加熱処理にてSnO₂微粒子膜を形成した。次にこの上にポリフェニレンスルフィドを高周波スパッタ法で成膜した。スパッタの方法としては、真空中装置内

をいったん 10^{-7} Torr の高真空中にし、Ar を導入して 2×10^{-6} Torr で 13.56 MHz の高周波を印加し、ポリフェニレンスルフィドのターゲット側を負極、基板 4 側を正極となるように正極バイアスをかけた。高周波投入電力は 300 W である。これ以外は実施例 4 と同様に画像表示装置を製造した。

画像表示装置の内部真空度は 0.95×10^{-7} Torr として、最終的なスパッタ膜の膜厚は 140 Å で、C/H 比は 5.3 であった。この評価結果を第 1 表に示す。

実施例 8

実施例 7 のスパッタ膜に代えて、アクリル酸メチルエステルのオリゴマー（分子量約 3000）、トルエンに 6000 ppm の割合で溶解してスピンドルコートして乾燥させた以外は実施例 7 と同様に画像表示装置を製造した。画像表示装置の内部真空度は 1.8×10^{-7} Torr で、最終的な被膜は膜厚約 30~40 Å、C/H 比は 2.8 となっていた。この評価結果を第 1 表に示す。

比較例 1

ト 30 を 400 °C で脱ガス処理し、真空引きしながら低融点ガラス（コーニング社半田ガラス 7570）を用いて封着した以外は実施例 6 と同様に画像表示装置を製造した。このときの画像表示装置の内部真空度は 1.0×10^{-7} Torr であり、最終的なプラズマ重合膜の C/H 比は 1.3、膜厚は 180 Å であった。評価結果を第 1 表に示す。

(以下余白)

実施例 4 に於いて、プラズマ重合膜をつけなかった以外は実施例 4 と同様に製造した電子を比較例 1 として評価した。画像表示装置の内部真空度は 1.2×10^{-7} Torr であった。評価結果を第 1 表に示す。

比較例 2

実施例 7 に於いて、ポリフェニレンサルファイドのスパッタ膜をつけなかった以外は実施例 7 と同様に製造した試料を比較例 2 として評価した。画像表示装置の内部真空度は 1.1×10^{-7} Torr であった。評価結果を第 1 表に示す。

比較例 3

実施例 4 に於いて、プラズマ重合膜の厚みを 500 Å にした以外は実施例 4 と同様に製造した試料を比較例 3 として評価した。画像表示装置の内部真空度は 1.2×10^{-7} Torr であった。評価結果を第 1 表に示す。

比較例 4

実施例 6 に於いて、画像表示装置の製造工程で背面基板 22 とスペーサー 23、29 とフェースプレ

	放出電流 + 300 600~100mA	各電子の放出電流の安定性 ± 7%~± 12%	電子放出効率 1.1 × 10 ⁻⁴	10点の試料中電子放出しなかった電子 0	低真空中条件下的電子放出率 100時間 > 100	低真空中条件下的電子放出率 100時間 > 100
実施例 9	+ 300 600~100mA	± 7%~± 12%	1.1 × 10 ⁻⁴	0	"	"
実施例 10	+ 150 750~250mA	± 4%~± 16%	1.3 × 10 ⁻⁴	0	"	"
実施例 11	+ 150 1050~250mA	± 9%~± 11%	0.9 × 10 ⁻⁴	0	"	"
実施例 12	+ 200 900~300mA	± 6%~± 11%	1.9 × 10 ⁻⁴	0	"	"
実施例 13	+ 100 1100~250mA	± 9%~± 13%	1.7 × 10 ⁻⁴	0	"	"
比較例 1	+ 300 1000~650mA	± 12%~± 13%	1.6 × 10 ⁻⁴	2	16~61	16~61
比較例 2	+ 350 700~650mA	± 11%~± 61%	2.0 × 10 ⁻⁴	3	31~96	31~96
比較例 3	+ 150 700~100mA	± 6%~± 14%	3.2 × 10 ⁻⁴	0	> 100	> 100
比較例 4	+ 300 1000~750mA	± 8%~± 40%	1.0 × 10 ⁻⁴	0	95~>100	95~>100

なお、第1表中におけるデータは、10点の素子の平均とそのバラツキを示しており、放出電流 I_0 に対し安定性とは $\Delta I_0/I_0$ で表わされる。また、電子放出効率は、電子放出部をはさむ電極間電流 I_0 と I_1 の比 I_0/I_1 の値である。連続電子放出寿命は、電子放出部5をはさむ電極1、2間に14Vを連続印加し、電子放出が観測されなくなるまでの時間をさす。このときの電子ビーム加速電極の電位を1kV、電子放出部5と蛍光体25までの距離を6mmとした。

第1表より次のことが読みとれる。まず原材料のC/H比よりも画像表示装置製造工程を経た有機質炭素はC/Hの比が大きくなっている。このような有機質炭素を被覆した素子を画像表示装置に使用すると、素子として I_0 を維持しつつバラツキを小さくし、安定性を増し、壽命、信頼性を向上させている。つまり画像表示装置としてみれば、満足すべき輝度を保ち、チラツキを少なくし、欠陥がない高精細性で高画質な装置が得ることができ、低真空下でも特性劣化が見られず、 10^{-7} ~

10^{-9} Torrの真空下の特性と比較してもそん色ないことが読みとれる。

実施例9

清浄した石英製の基板4上にNiの電極1、2を3000Å厚で形成し、フォトリソグラフィーの手法を用いて第1図に示した様なパターンを形成した。ただしWは2μm、Lは300μmとした。

次に上記基板4を第3図に示した真空装置内に入れるが、真空装置は前述の様に空調共振器10、微粒子生成室14、微粒子堆積室18およびそれらをつなぐ縮小拡大ノズル19、20から構成されている。そして排気系9で真空中度が 8×10^{-7} Torr以下になるまで排気した。

その後空調共振器10内に原料ガスであるCH₄ガスを3SCCM、キャリアである水素ガスを147SCCM混合後導入した。そして導波管12よりマイクロ波を150W投入した。

また、微粒子生成室14中のカーボンるっぽ15にPdを入れ、外部電源16により、るっぽ温度を1600°Cに上昇し、Pdを蒸発させた。このときキャ

リアガスとしてアルゴンガス60SCCMをキャリアガス導入口17より導入した。

こうして生成した炭素質微粒子6とPdである非炭素質電子放出材料微粒子7をそれぞれノズル19、20から基板4へ、圧力差を利用して吹きつけた。この時の空調共振器10、微粒子生成室14、微粒子堆積室18の圧力はそれぞれ 4×10^{-3} 、 5×10^{-4} 、 2.6×10^{-4} Torrであった。またノズル径は両者とも3mm、ノズル基板間距離は200mmとした。更にノズル19、20はビームの中心方向が各々基板4の中心を向くように調整した。勿論ビームの広がりにより、目的以外の場所にもビームが飛来するが、不必要部には、電圧印加が起らないので素子自体には何ら影響はなかった。

この堆積物を高分解能FE-SEMにより観察したところ、粒径120~180Åの微粒子と粒径40Å程度以下の粒径の微粒子の存在が確認された。また同様の条件によりサンプルを作成し、TEMにより観察したところ、粒径の大きいものがPdであることがわかった。以上より目的とする複合微粒子を含

む素子であることを確認した。

次にこの素子を真空中度 5×10^{-7} Torr以下で、放出電子の引き出し用の電極を基板面に対し垂直方向に5mm上方に配置し、1.5kVの電圧をかけ、電極1、2間に14Vの電圧を印加して電子放出特性を評価した。

この結果、平均放出電流0.7μA、放出電流の安定性±5%程度の安定した電子放出が得られた。

またこの実験を複数回行ない、おおむね良好な再現性を得た。

実施例10

空調共振器10に投入するマイクロ波パワーを120Wとした以外は実施例9と同様の実験を行なった。この堆積物を実施例9と同様に高分解能FE-SEMにより観察した結果、粒径120~180Åの微粒子と粒径70Å程度の微粒子の存在が確認された。

この素子に関しても同様に電子放出特性を評価した結果、平均放出電流0.6μA、放出電流の安定

性土7%程度の安定した電子放出が得られた。

実施例11

Pd微粒子のキャリアであるArガス流量を30SCCMとした以外は実施例9と同様の実験を行なった。この堆積物を実施例9と同様に高分解能FE-SEMにより観察した結果、粒径が70~100Åの微粒子と粒径40Å以下程度の微粒子の存在が確認された。

この電子に関して同様に電子放出特性を評価した結果、平均放出電流0.6μA、放出電流の安定性±10%程度の電子放出が得られた。

実施例12

蒸発源としてPdの代わりにAu、るっぽ温度を1080°Cとした以外は実施例9と同様の実験を行なった。この堆積物を実施例9と同様に高分解能FE-SEMにより観察した結果、粒径が110~160Åの微粒子と粒径40Å以下程度の微粒子の存在が認められた。また実施例9と同様に、TEM用のサンプルを作成し、粒径の大きいものがAuであることを確認し、実施例9と同様に目的とする複合微粒

子電子が得られていることがわかった。

この電子に関して同様に電子放出特性を評価した結果、平均放出電流0.6μA、放出電流安定性±8%程度の安定した電子放出が得られた。

実施例13

電子作製は実施例9と全く同様にして行ない、電子放出特性の評価の際の真空中度を 4×10^{-6} Torrとした以外は実施例9と全く同様に電子放出特性を評価した。その結果、平均放出電流0.6μA、放出電流の安定性±6%程度の安定した電子放出が得られた。

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明によれば、特性のバラツキが小さく、低真空でも安定で寿命の長い表面伝導形放出電子及び高精細で高画質の画像表示装置をつくることができ、極めて信頼度の高い製品提供に寄与することができる。

4. 図面の簡単な説明

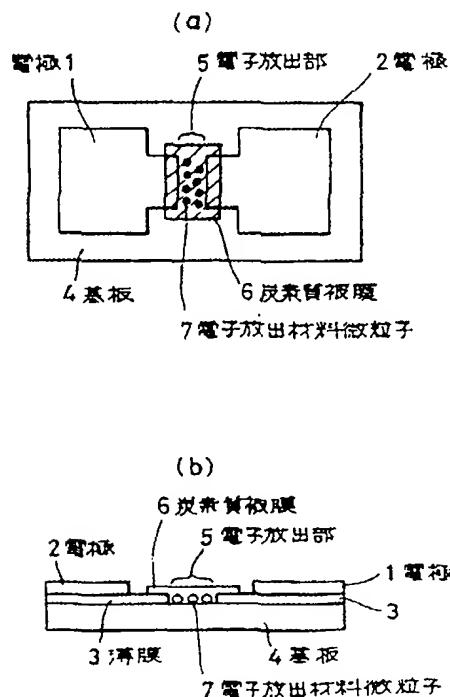
第1図は請求項第1項の発明の説明図で、(a)は平面図、(b)は断面図、第3図は請求項第3項の発明に係る表面伝導形放出電子の製造方法の説明図、第4図は請求項第5項の発明の一実施例を示す分解状態の斜視図、第5図は実施例2で得られた炭素被膜の厚さと放出電流の安定性の関係を示すグラフ、第6図は実施例4における電子の製造方法の説明図、第7図は従来技術の説明図である。

- 1, 2: 電極、 3: 薄膜、 4: 基板、
- 5: 電子放出部、 6: 炭素質材料微粒子、
- 7: 非炭素質電子放出材料微粒子、
- 6': 炭素質被膜、 7': 電子放出材料微粒子。

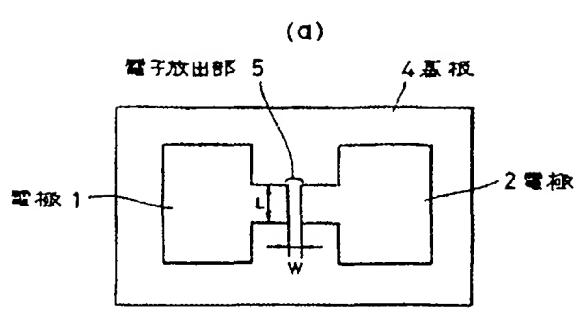
出願人 キヤノン株式会社

代理人 豊田勝雄

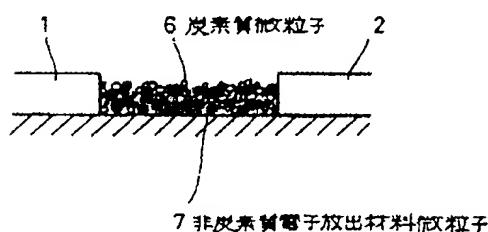
第1図



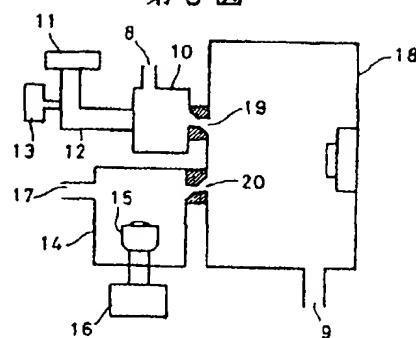
第2図



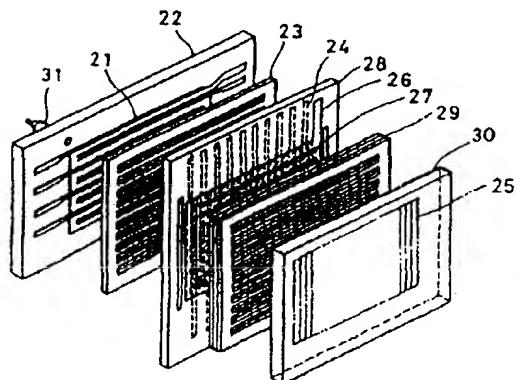
(b)



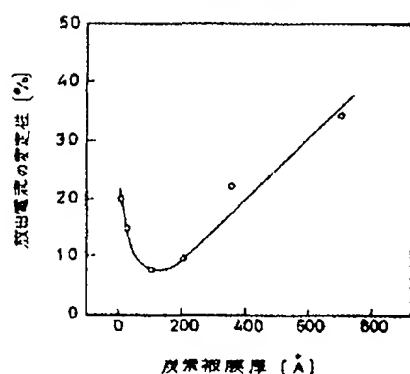
第3図



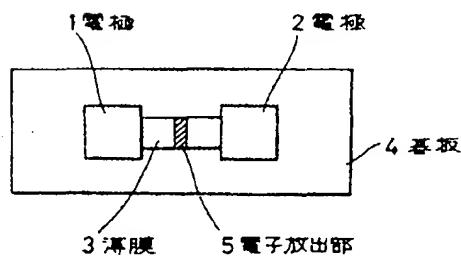
第4図



第5図



第7図



第6図

